

⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 102 06 697 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 07 C 45/50
B 01 J 31/24

⑳ Aktenzeichen: 102 06 697.3
㉔ Anmeldetag: 18. 2. 2002
㉕ Offenlegungstag: 29. 8. 2002

⑥⑥ Innere Priorität:
101 07 684. 3 19. 02. 2001

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦④ Vertreter:
Reitstötter, Kinzebach & Partner, 67059
Ludwigshafen

⑦② Erfinder:
Mackewitz, Thomas, Dr., 68219 Mannheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Hydroformylierungsverfahren

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroformylierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen, wobei man als Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex oder eine Verbindung eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem zweizähligen Phosphinliganden einsetzt, wobei wenigstens einer der auf die Hydroformylierungsreaktion folgenden Reaktionsschritte im Wesentlichen in Abwesenheit von Kohlenmonoxid und Wasserstoff und in Gegenwart wenigstens eines einzähligen Phosphinliganden durchgeführt wird.

DE 102 06 697 A 1

DE 102 06 697 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroformylierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen, wobei man als Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex oder eine Verbindung eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem zweizähligen Phosphinliganden einsetzt, wobei wenigstens einer der auf die Hydroformylierungsreaktion folgenden Reaktionsschritte im Wesentlichen in Abwesenheit von Kohlenmonoxid und Wasserstoff und in Gegenwart wenigstens eines einzähligen Phosphinliganden durchgeführt wird.

[0002] Die Hydroformylierung oder Oxo-Synthese ist ein wichtiges großtechnisches Verfahren und dient der Herstellung von Aldehyden aus Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Diese Aldehyde können gegebenenfalls im gleichen Arbeitsgang mit Wasserstoff zu den entsprechenden Oxo-Alkoholen hydriert werden. Die Reaktion selbst ist exotherm und läuft im Allgemeinen unter erhöhtem Druck und bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren ab. Als Katalysatoren werden Co-, Rh-, Ir-, Ru-, Pd- oder Pt-Verbindungen bzw. -komplexe eingesetzt, die zur Aktivitäts- und/oder Selektivitätsbeeinflussung mit N- oder P-haltigen Liganden modifiziert sein können. Bei der Hydroformylierungsreaktion kommt es aufgrund der möglichen CO-Anlagerung an jedes der beiden C-Atome einer Doppelbindung zur Bildung von Gemischen isomerer Aldehyde. Zusätzlich kann es auch zu einer Doppelbindungsisomerisierung kommen, d. h. zu einer Verschiebung interner Doppelbindungen auf eine terminale Position und umgekehrt.

[0003] Aufgrund der wesentlich größeren technischen Bedeutung der α -Aldehyde wird eine Optimierung der Hydroformylierungskatalysatoren zur Erzielung einer möglichst hohen Hydroformylierungsaktivität bei gleichzeitig möglichst geringer Neigung zur Bildung nicht α -ständiger Doppelbindungen angestrebt. Zudem besteht ein Bedarf an Hydroformylierungskatalysatoren, die in guten Ausbeuten nicht nur zu α -ständigen sondern insbesondere zu n-ständigen Aldehyden führen. Hierbei muss der Katalysator möglichst selektiv die Hydroformylierung terminaler Olefine ermöglichen.

[0004] Es ist bekannt, bei der Rhodium-Niederdruck-Hydroformylierung phosphorhaltige Liganden zur Stabilisierung und/oder Aktivierung des Katalysatormetalls einzusetzen. Geeignete phosphorhaltige Liganden sind z. B. Phosphine, Phosphinite, Phosphonite, Phosphite, Phosphoramidite, Phosphole und Phosphabenzole. Die derzeit am weitesten verbreiteten Liganden sind Triarylphosphine, wie z. B. Triphenylphosphin und sulfoniertes Triphenylphosphin, da diese unter den Reaktionsbedingungen eine hinreichende Stabilität besitzen. Nachteilig an diesen Liganden ist jedoch, dass im Allgemeinen nur sehr hohe Ligandenüberschüsse zufriedenstellende Ausbeuten insbesondere an linearen Aldehyden liefern. Dabei verringert sich jedoch in der Regel die Aktivität.

[0005] Haenel et al. beschreiben in Tetrahedron Letters, Band 34, Nr. 13, Seiten 2107 ff. (1993), in Tetrahedron Letters, Band 36, Nr. 1, Seiten 75 ff. (1995) und in Chem. Ber. 124, Seite 1705 ff. (1991) die Synthese von Bis-(diphenylphosphino)chelaten mit Anthracen-, Dibenzofuran-, Dibenzothiophen- und Xanthen-Grundkörpern. Ein Einsatz dieser Verbindungen in der Katalyse wird nicht beschrieben.

[0006] W. Goertz et al. beschreiben in J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998, S. 2981–2988 den Einsatz von Chelatphosphinen und -phosphoniten mit Thioxanthen-Grundgerüst zur Nickel-katalysierten Hydrocyanierung von Styrol. Ein Einsatz in der Hydroformylierung wird nicht beschrieben.

[0007] Van der Veen et al. beschreiben in Organometallics 1999, 18, Seiten 4765 bis 4777 den Einsatz von phosphacyclischen Diphosphinen mit Xanthen-Grundgerüst als Liganden zur Rhodium-katalysierten Hydroformylierung. Nachteilig an diesen Katalysatoren ist ihre sehr niedrige Aktivität, die einen Einsatz in großtechnischen Verfahren unwirtschaftlich macht.

[0008] Die WO 95/30680 beschreibt zweizählige Phosphinliganden, bei denen die Phosphoratome an ein Xanthen-Grundgerüst gebunden sein können sowie den Einsatz dieser Liganden in Katalysatoren für die Hydroformylierung. Nachteilig an diesen Katalysatoren ist, dass sie nicht zur isomerisierenden Hydroformylierung von internen Olefinen mit guter α - bzw. n-Selektivität geeignet sind.

[0009] M. Kranenburg et al. beschreiben in Organometallics 1995, 14, S. 3081–3089 den Einfluss des Bisswinkels zweizähliger Phosphinliganden auf die Regioselektivität der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung. Dabei wurden auch gemischte Komplexe von ein- und zweizähligen Phosphinliganden hergestellt.

[0010] Nachteilig an den zweizähligen Phosphinliganden im Allgemeinen und zweizähligen Phosphinen mit Xanthen-Grundgerüst im speziellen ist, dass die unter den Bedingungen der Hydroformylierungsreaktion aus ihnen gebildeten katalytisch aktiven Spezies in Abwesenheit von Synthesegas (CO/H₂) in der Regel nicht stabil sind. Auch eine erneute Überführung von einmal in Abwesenheit von CO/H₂ deaktivierten Katalysatorspezies in einen aktiven Hydroformylierungskatalysator gelingt in der Regel nicht. Daher lassen sich kontinuierliche großtechnische Hydroformylierungsverfahren unter Einsatz von Katalysatoren auf Basis zweizähliger Phosphinliganden, die eine Abtrennung der Hydroformylierungsprodukte und eine Rückführung des Katalysators umfassen, nur unter erheblichem technischen Aufwand oder gar nicht realisieren. In jedem Fall sind Hydroformylierungsverfahren unter Einsatz derartiger Katalysatoren wirtschaftlich benachteiligt.

[0011] Die US 4,169,861 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren zur Herstellung von 1-Alkanalen durch Hydroformylierung von α -Olefinen, wobei als Katalysator ein Rhodiumkomplex auf Basis eines einzähligen und eines zweizähligen Liganden eingesetzt wird. Als geeignete zweizählige Liganden werden trans-1,2-Bis(diphenylphosphinomethyl)cycloalkane und 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene beschrieben. Die US 4,201,728 hat einen der US 4,169,861 vergleichbaren Offenbarungsgehalt. Die US 4,201,714 betrifft einen Rhodiumkatalysator, wie er gemäß der US 4,201,728 zur Hydroformylierung eingesetzt wird. Nach den drei letztgenannten Dokumenten dient der Einsatz eines Katalysators auf Basis eines einzähligen und eines zweizähligen Liganden zur Verbesserung der n/iso-Produktselektivität bei der Hydroformylierung von α -Olefinen. Der Einsatz von einzähligen Phosphinliganden in hochselektiven Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis von zweizähligen Phosphinliganden mit dem Ziel der Stabilisierung dieser Katalysatoren auch in Abwesenheit von Synthesegas wird nicht beschrieben.

[0012] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, zur Verfügung zu stellen. Dabei soll eine Abtrennung der Wertprodukte und eine Rückführung des Katalysators bei einem möglichst geringen Akti-

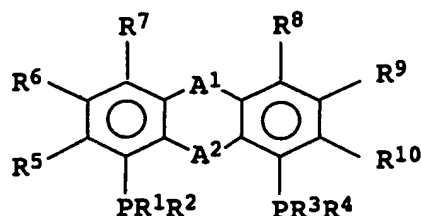
vitätsverlust des eingesetzten Katalysators ermöglicht werden. Vorzugsweise soll auf den Einsatz aufwendiger Maßnahmen zur Stabilisierung des eingesetzten Hydroformylierungskatalysators bei der Abtrennung der Wertprodukte, gegebenenfalls einer Aufarbeitung des Katalysators und dessen Rückführung verzichtet werden können. Dazu zählt insbesondere ein Verzicht auf Synthesegasatmosphäre außerhalb der zur Hydroformylierung eingesetzten Reaktionszone. Dabei soll bei der Hydroformylierung von α -Olefinen vorzugsweise ein möglichst hoher Anteil an α -Aldehyden bzw. -Alkoholen erzielt werden. Insbesondere soll das Verfahren auch eine hohe Selektivität zugunsten von n-Produkten aufweisen. [0013] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Hydroformylierung gelöst wird, wobei man als Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex oder eine Verbindung eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem zweizähligen Phosphinliganden einsetzt, wobei wenigstens einer der auf die Hydroformylierungsreaktion folgenden Reaktionsschritte im Wesentlichen in Abwesenheit von Kohlenmonoxid und Wasserstoff und in Gegenwart wenigstens eines einzähligen Phosphinliganden durchgeführt wird. Dabei wird als zweizähliger Phosphinligand vorzugsweise eine Verbindung eingesetzt, bei der die beiden Phosphingruppen an je einen Phenylring eines Xanthen-Grundgerüsts gebunden sind.

[0014] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysatorsystems, umfassend wenigstens ein Metall der VIII. Nebengruppe und wenigstens einen zweizähligen Phosphinliganden, wobei man

- (i) die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthaltende(n) Verbindung(en) in einer Reaktionszone in Gegenwart von Kohlenmonoxid, Wasserstoff und des Katalysatorsystems umsetzt,
- (ii) aus der Reaktionszone einen Austrag entnimmt und in eine produktangereicherte Fraktion und eine an Katalysatorsystem angereicherte Fraktion auftrennt,
- (iii) gegebenenfalls die in Schritt (ii) erhaltene an Katalysatorsystem angereicherte Fraktion einer Aufarbeitung unterzieht und
- (iv) die, gegebenenfalls aufgearbeitete, an Katalysatorsystem angereicherte Fraktion zumindest teilweise in die Reaktionszone zurückführt,

wobei wenigstens einer der Schritte (ii) bis (iv) im Wesentlichen in Abwesenheit von Kohlenmonoxid und Wasserstoff und in Gegenwart wenigstens eines einzähligen Phosphinliganden durchgeführt wird.

[0015] Vorzugsweise ist der zweizählige Phosphinligand ausgewählt unter Verbindungen der allgemeinen Formel I



(I)

worin

A¹ und A² unabhängig voneinander für eine Einfachbindung, O, S, SiR^aR^b, NR^c oder CR¹¹R¹² stehen, wobei R^a, R^b, R^c, R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, welche gegebenenfalls einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^d, COO-M⁺, SO₃R^d, SO₃M⁺, NE¹E², Alkylen-NE¹E², NE¹E²E³+X⁻, Alkylen-NE¹E²E³+X⁻, OR^d, SR^d, (CHR^eCH₂O)_yR^d, (CH₂N(E¹))_yR^d, (CH₂CH₂N(E¹))_yR^d, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano

stehen, worin

R^d, E¹, E² und E³ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^e für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M⁺ für ein Kation steht,

X⁻ für ein Anion steht, und

y für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, oder

R¹ und R² und/oder R³ und R⁴ zusammen mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden sind, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^d, COO-M⁺, SO₃R^d, SO₃M⁺, NE¹E², Alkylen-NE¹E², NE¹E²E³+X⁻, Alkylen-NE¹E²E³+X⁻, OR^d, SR^d, (CHR^eCH₂O)_yR^d, (CH₂N(E¹))_yR^d, (CH₂CH₂N(E¹))_yR^d, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano, wobei R^d, R^e, E¹, E², E³, M⁺, X⁻ und y die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen,

R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^f, COO-M⁺, SO₃R^f, SO₃M⁺, NE⁴E⁵, NE⁴E⁵E⁶+X⁻, Alkylen-NE⁴E⁵E⁶+X⁻, OR^f, SR^f, (CHR^eCH₂O)_xR^f, (CH₂N(E⁴))_xR^f, (CH₂CH₂N(E⁴))_xR^f, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano

stehen, worin

R^f, E⁴, E⁵ und E⁶ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R⁸ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M⁺ für ein Kation steht,

X⁻ für ein Anion steht, und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, oder

jeweils zwei an benachbarte Kohlenstoffatome der Benzolkkerne gebundene Reste R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ zusammen mit den zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an den sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem, mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen.

[0016] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck "Alkyl" geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C₁-C₁₂-Alkyl-, bevorzugterweise C₁-C₈-Alkyl- und besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl.

[0017] Substituierte Alkylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, NE¹E², NE¹E²E³⁺, Carboxyl, Carboxylat, -SO₃H und Sulfonat auf.

[0018] Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C₅-C₇-Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

[0019] Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf.

[0020] Aryl steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xyl, Mesityl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl und insbesondere für Phenyl oder Naphthyl.

[0021] Substituierte Arylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, Trifluormethyl, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkyl-NE¹E², Nitro, Cyano oder Halogen auf.

[0022] Hetaryl steht vorzugsweise für Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Indolyl, Carbazolyl, Pyridyl, Chinolyl, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl oder Pyrazinyl.

[0023] Substituierte Hetarylreste weisen vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkyl-NE¹E², Trifluormethyl oder Halogen auf.

[0024] Die obigen Ausführungen zu Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten gelten entsprechend für Alkoxy-, Cycloalkoxy- und Aryloxyreste. Die Reste NE¹E², NE⁴E⁵, NE⁷E⁸ und NE⁹E¹⁰ stehen vorzugsweise für N,N-Dimethyl, N,N-Diethyl, N,N-Dipropyl, N,N-Diisopropyl, N,N-Din-butyl, N,N-Di-t.-butyl, N,N-Dicyclohexyl oder N,N-Diphenyl. Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.

[0025] Carboxylat und Sulfonat stehen im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion bzw. einer Sulfonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallcarboxylat oder -sulfonat, eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureesterfunktion oder eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureamidfunktion. Dazu zählen z. B. die Ester mit C₁-C₄-Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol.

[0026] M⁺ steht vorzugsweise für ein Alkalimetallkation wie z. B. Li⁺, Na⁺ oder K⁺, NH₄⁺ oder eine quartäre Ammonium-Verbindung, wie sie durch Protonierung oder Quaternierung von Aminen erhältlich ist.

[0027] Bevorzugt steht X⁻ für Halogenid, besonders bevorzugt Cl⁻ und Br⁻.

[0028] x und y stehen vorzugsweise unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 2 bis 100.

[0029] Vorzugsweise stehen A¹ und A² unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b, NR^c und CR¹¹R¹², wobei R^a, R^b, R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₈-Alkyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen. Insbesondere stehen R^a, R^b, R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl. Insbesondere stehen R^a und R^b beide für Methyl. Insbesondere stehen R¹¹ und R¹² beide für Methyl.

[0030] Vorzugsweise steht einer der Reste A¹ oder A² für O oder S und der andere für CR¹¹R¹².

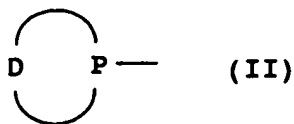
[0031] Vorzugsweise steht einer der Reste A¹ oder A² für eine Einfachbindung und der andere für O, S, SiR^aR^b, NR^c oder CR¹¹R¹².

[0032] Nach einer ersten bevorzugten Ausführungsform sind die Reste R¹ und R² bzw. R³ und R⁴ nicht miteinander verbrückt. Vorzugsweise sind die Reste R¹ und R² und/oder R³ und R⁴ dann ausgewählt unter gegebenenfalls substituiertem Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertem Aryl und gegebenenfalls substituiertem Hetaryl. Vorzugsweise stehen die Reste R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Phenylreste, die einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Alkoxycarbonyl und Carboxyl, tragen können.

[0033] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Reste R¹ und R² bzw. R³ und R⁴ miteinander verbrückt. Vorzugsweise stehen R¹ und R² und/oder R³ und R⁴ dann zusammen mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden sind, für einen fünf- bis acht-gliedrigen Heterocyclus, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter

Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^d, COO-M⁺, SO₃R^d, SO₃M⁺, NE¹E², Alkyl-NE¹E², NE¹E²E³⁺X⁻, Alkyl-NE¹E²E³⁺X⁻, OR^d, SR^d, (CHR^cCH₂O)_yR^d, (CH₂N(E¹))_yR^d, (CH₂CH₂N(E¹))_yR^d, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano, wobei R^d, R^e, E¹, E², E³, M⁺, X⁻ und y die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0034] Bevorzugt stehen die Reste R¹ und R² und/oder R³ und R⁴ zusammen mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden sind, für einen Phosphinrest der allgemeinen Formel II



worin

D zusammen mit dem Phosphoratom an das es gebunden ist, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus steht, der gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert ist, wobei die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Nitro, Cyano, Carboxyl und Carboxylat, tragen können und/oder D einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, gegebenenfalls substituiertem Cycloalkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl, aufweisen kann und/oder D durch 1, 2 oder 3 gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen sein kann.

[0035] Der Rest D steht vorzugsweise für eine C_2 - bis C_6 -Alkylenbrücke, die 1-, oder 2-fach mit Aryl anelliert ist und/oder die einen Substituenten, der ausgewählt ist unter Alkyl, gegebenenfalls substituiertem Cycloalkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl, aufweisen kann und/oder die durch ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom unterbrochen sein kann.

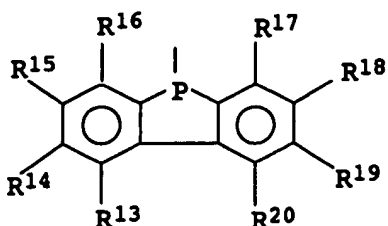
[0036] Bei den anellierten Arylen der Reste D handelt es sich bevorzugt um Benzol oder Naphthalin. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^7E^8 , Alkylen- NE^7E^8 , Trifluormethyl, Nitro, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthaline sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring jeweils 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf. Bei den Substituenten der anellierten Aryle steht Alkyl vorzugsweise für C_1 - bis C_4 -Alkyl und insbesondere für Methyl, Isopropyl und tert.-Butyl. Alkoxy steht dabei vorzugsweise für C_1 - bis C_4 -Alkoxy und insbesondere für Methoxy. Alkoxy-carbonyl steht vorzugsweise für C_1 - bis C_4 -Alkoxy-carbonyl. Halogen steht dabei insbesondere für Fluor und Chlor.

[0037] Wenn die C_2 - bis C_6 -Alkylenbrücke des Restes D durch 1, 2 oder 3, gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen ist, so sind diese vorzugsweise ausgewählt unter O, S, NR^i oder SiR^iR^i , wobei die Reste R^i unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht. Vorzugsweise ist die C_2 - bis C_6 -Alkylenbrücke des Restes D durch ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom unterbrochen.

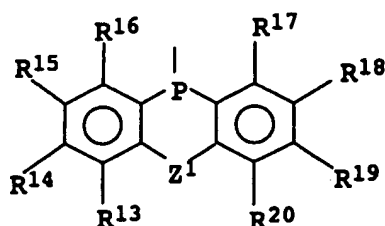
[0038] Wenn die C_2 - bis C_6 -Alkylenbrücke des Restes D substituiert ist, so weist sie vorzugsweise 1, 2 oder 3, insbesondere 1 Substituenten auf, der/die ausgewählt ist/sind unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl, wobei der Arylsubstituent 1, 2 oder 3 der für Aryl genannten Substituenten tragen kann. Vorzugsweise weist die Alkylenbrücke D einen Substituenten auf, der ausgewählt ist unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, Phenyl, p-(C_1 - bis C_4 -Alkyl)phenyl, bevorzugt p-Methylphenyl, p-(C_1 - bis C_4 -Alkoxy)phenyl, bevorzugt p-Methoxyphenyl, p-Halogenphenyl, bevorzugt p-Chlorphenyl und p-Trifluor-methylphenyl.

[0039] Vorzugsweise steht der Rest D für eine C_3 - bis C_6 -Alkylenbrücke, die wie zuvor beschrieben anelliert und/oder substituiert und/oder durch gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen ist. Insbesondere steht der Rest D für eine C_3 - bis C_6 -Alkylenbrücke, die ein- oder zweifach mit Phenyl und/oder Naphthyl anelliert ist, wobei die Phenyl- oder Naphthylgruppen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor genannten Substituenten tragen können.

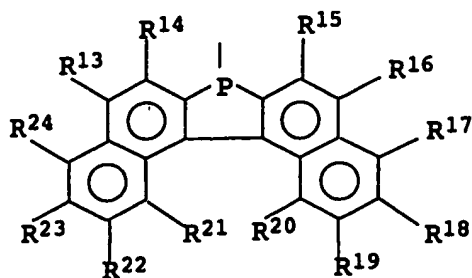
[0040] Vorzugsweise steht der Rest D zusammen mit dem Phosphoratom, an das er gebunden ist (d. h. die Reste R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 zusammen mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden sind), für einen Rest, der ausgewählt ist unter Resten der Formeln II.1 bis II.4



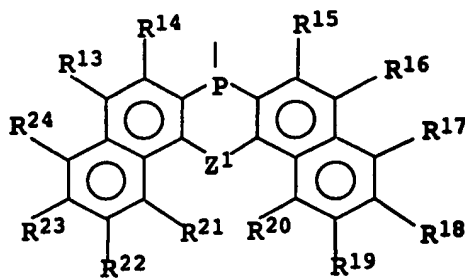
(II.1)



(II.2)



(II.3)



(II.4)

worin

Z^1 für O, S, NR^i oder SiR^iR^i steht, wobei Z^1 für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, oder

21 für eine C_1 - bis C_3 -Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsubstituenten aufweisen kann, wobei der Arylsubstituent einen, zwei oder drei der für Aryl genannten Substituenten tragen kann, oder

Z^1 für eine C_2 - bis C_3 -Alkylenbrücke steht, die durch O, S, NR^i oder SiR^iR^i unterbrochen ist, R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} und R^{24} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^7E^8 , Alkylen- NE^7E^8 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, wobei E^7 und E^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

[0041] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.1, worin R^{13} , R^{14} , R^{15} und R^{16} für Wasserstoff stehen.

[0042] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.2, worin R^{13} , R^{14} , R^{15} und R^{16} für Wasserstoff stehen.

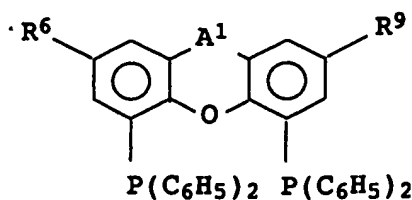
[0043] Vorzugsweise steht der Rest Z^1 in den Formeln II.2 und II.4 für O.

[0044] Die Reste R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} sind bei den Verbindungen der Formel I vorzugsweise ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und Hetaryl. Bevorzugt stehen R^5 , R^7 , R^8 und R^{10} für Wasserstoff und R^6 und R^9 für C_1 - bis C_4 -Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl.

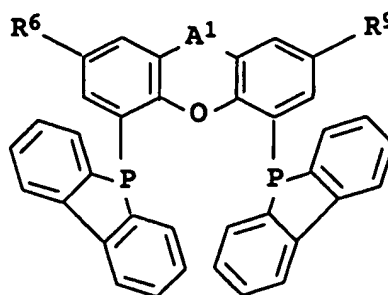
[0045] Vorzugsweise steht wenigstens einer der Reste R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und/oder R^{10} für eine polare (hydrophile) Gruppe, wobei dann in der Regel wasserlösliche Katalysatoren resultieren. Bevorzugt sind die polaren Gruppen ausgewählt unter $COOR^f$, COO^+M^+ , SO_3R^f , $SO_3^-M^+$, NE^4E^5 , Alkylen- NE^4E^5 , $NE^4E^5E^{6+}X^-$, Alkylen- $NE^4E^5E^{6+}X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^gCH_2O)_xR^f$ oder $(CH_2CH_2N(E^4))_xR^f$, worin E^4 , E^5 , E^6 , R^f , R^g , M^+ , X^- und x die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0046] Wenn jeweils zwei an benachbarte Kohlenstoffatome der Benzolkerne gebundene Reste, die ausgewählt sind unter den Resten R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} , für ein ankondensiertes Ringsystem stehen, so handelt es sich bevorzugt um Benzol- oder Naphthalinringe. Ankondensierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkylen- NE^4E^5 , Trifluormethyl, Nitro, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, Acyl und Cyano. Ankondensierte Naphthaline sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring jeweils 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den ankondensierten Benzolringen genannten Substituenten auf.

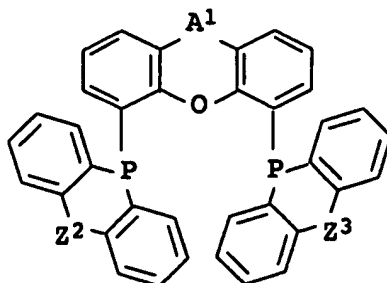
[0047] Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Hydroformylierungskatalysator eingesetzt, wobei der zweizählige Phosphinligand der allgemeinen Formel I ausgewählt ist unter Verbindungen der Formeln I.1 bis I.3



(I.1)



(I.2)



(I.3)

worin

A¹ für eine Einfachbindung, O, S, SiR^aR^b, NR^c oder CR¹¹R¹² steht, wobei

R^a, R^b, R^c, R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen,

Z² und Z³ unabhängig voneinander für O, S, NRⁱ, SiRⁱR^j oder CRⁱR^j stehen, wobei die Reste Rⁱ unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und

R⁶ und R⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen.

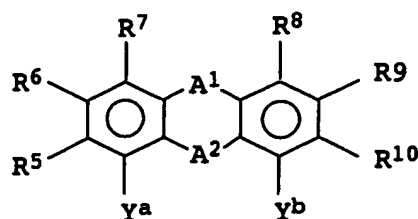
[0048] Vorzugsweise ist der einzählige Phosphinligand ausgewählt unter Trialkylphosphinen, wie Triethylphosphin, Tri-n-propylphosphin, Triisopropylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Tri-tert.-butylphosphin, Dialkylarylphosphinen, wie Diethylphenylphosphin, Alkyldiarylphosphinen, wie Diäthylmethylphosphin und Diphenylethylphosphin, Triarylphosphinen, wie Triphenylphosphin, Tri(p.-tolyl)phosphin, Tricycloalkylphosphinen, wie Tricyclohexylphosphin und Mischungen davon. Bevorzugt werden Triarylphosphine und insbesondere Triphenylphosphin eingesetzt.

[0049] Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren können einen oder mehrere einzählige Phosphinliganden und einen oder mehrere zweizählige Phosphinliganden aufweisen.

[0050] Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Liganden können sie noch wenigstens einen weiteren Liganden, der ausgewählt ist unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF₃, Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit- und Phosphitliganden aufweisen.

[0051] Bevorzugt handelt es sich bei dem Metall der VIII. Nebengruppe um Cobalt, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, Osmium oder Iridium und insbesondere um Cobalt, Rhodium, Ruthenium und Iridium.

[0052] Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen der Formel I kann z. B. ausgehen von einer Verbindung der Formel I.a



(I.a)

worin

Y^a und Y^b unabhängig voneinander für Halogen, OH, OC(O)CF₃ oder SO₃Me mit Me = Wasserstoff, Li, Na oder K, stehen, wobei Y^a und/oder Y^b auch für Wasserstoff stehen kann, wenn jeweils einer der Reste R⁵ und/oder R¹⁰ Wasserstoff, eine Alkoxygruppe oder eine Alkoxycarbonylgruppe bedeutet, die sich in der ortho-Position von Y^a und/oder Y^b befindet, und

A¹, A², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0053] Die Funktionalisierung der Reste Y^a und Y^b zu den Resten PR¹R² und PR³R⁴ kann in Analogie zu bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann man Verbindungen der Formel I.a, worin Y^a und Y^b für Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, stehen, zunächst lithieren und das dabei gebildete Zwischenprodukt mit einer Verbindung, die am Phosphoratom ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom trägt, beispielsweise eine Verbindung der Formel C₁-PR¹R² und/oder Cl-PR³R⁴ umsetzen.

[0054] Anstelle von Verbindungen der Formel I.a mit Y^a = Y^b = Halogen können auch solche Verbindungen I.a mit Y^a = Y^b = Wasserstoff lithiiert werden, in denen in der Orthoposition von Y^a und Y^b sich jeweils Wasserstoff, eine Alkoxy-

gruppe oder Alkoxy-carbonylgruppe befindet. Derartige Reaktionen sind unter dem Begriff "ortho-Lithierung" in der Literatur beschrieben (siehe z. B. D.W. Slocum, J. Org. Chem., 1976, 41, 3652-3654; J.M. Mallan, R.L. Bebb, Chem. Rev., 1969, 693ff; V. Snieckus, Chem. Rev., 1980, 6, 879-933). Die dabei erhaltenen Organolithiumverbindungen können dann mit den Phosphorhalogenverbindungen in der oben angegebenen Weise zu den Zielverbindungen I umgesetzt werden.

[0055] Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $H_xM_y(CO)_qL^I L^II$ gebildet, worin M für ein Metall der VIII. Nebengruppe, L^I für einen einzähnigen Phosphinliganden, L^II für einen zweizähnigen Phosphinliganden der Formel I und x, y, q, r und s für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit der Liganden stehen, wobei r auch für O stehen kann. Vorzugsweise stehen q, r und s unabhängig voneinander mindestens für einen Wert von 1, wie z. B. 1, 2 oder 3. Die Summe aus q, r und s steht bevorzugt für einen Wert von 2 bis 5. Dabei können die Komplexe gewünschtenfalls zusätzlich noch mindestens einen der zuvor beschriebenen weiteren Liganden aufweisen. Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatorsystemen ist auch nicht zwingend erforderlich, dass die katalytisch aktive Spezies einen einzähnigen Phosphinligandenkomplex gebunden aufweist, solange das eingesetzte Katalysatorsystem zumindest einen solchen Liganden aufweist.

[0056] Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ, in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor, hergestellt. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Katalysatoren jedoch auch separat hergestellt und nach üblichen Verfahren isoliert werden. Zur in-situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann man z. B. wenigstens einen einzähnigen Phosphinliganden, wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, gegebenenfalls wenigstens einen weiteren zusätzlichen Liganden und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen umsetzen.

[0057] Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I), Rhodiummethylhexanoat etc. Vorzugsweise werden Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat oder Rhodiumacetat eingesetzt.

[0058] Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder $KRuO_4$ oder Komplexverbindungen, wie z. B. $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$. Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$, im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

[0059] Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)carbonat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Cobaltcarboxylate, wie Cobaltacetat, Cobaltethylhexanoat, Cobalt-naphthanoat, sowie der Cobalt-Caprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Cobalts wie Dicobaltoctacarbonyl, Tetracobaltdodecacarbonyl und Hexacobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

[0060] Die genannten und weitere geeignete Verbindungen des Cobalts, Rhodiums, Rutheniums und Iridiums sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.

[0061] Geeignete Aktivierungsmittel sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie z. B. BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$, und Lewis-Basen.

[0062] Als Lösungsmittel werden vorzugsweise die Aldehyde eingesetzt, die bei der Hydroformylierung der jeweiligen Olefine entstehen, sowie deren höher siedende Folgereaktionsprodukte, z. B. die Produkte der Aldolkondensation. Ebenfalls geeignete Lösungsmittel sind Aromaten, wie Toluol und Xylole, Kohlenwasserstoffe oder Gemische von Kohlenwasserstoffen, auch zum Verdünnen der oben genannten Aldehyde und der Folgeprodukte der Aldehyde. Weitere Lösungsmittel sind Ester aliphatischer Carbonsäuren mit Alkanolen, beispielsweise Essigester oder TexanolTM, Ether wie tert.-Butylmethylether und Tetrahydrofuran. Bei ausreichend hydrophilisierten Liganden können auch Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon etc., eingesetzt werden. Ferner können als Lösungsmittel auch sogenannten "Ionic Liquids" verwendet werden. Hierbei handelt es sich um flüssige Salze, beispielsweise um N,N'-Dialkylimidazoliumsalze wie die N-Butyl-N'-methylimidazoliumsalze, Tetraalkylammoniumsalze wie die Tetra-n-butylammoniumsalze, N-Alkylpyridiniumsalze wie die n-Butylpyridiniumsalze, Tetraalkylphosphoniumsalze wie die Trishexyl(tetradecyl)phosphoniumsalze, z. B. die Tetrafluoroborate, Acetate, Tetrachloroaluminate, Hexafluorophosphate, Chloride und Tosylate.

[0063] Weiterhin ist es möglich, die Umsetzungen auch in Wasser oder wässrigen Lösungsmittelsystemen, die neben Wasser ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel, beispielsweise einen Alkohol wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, ein Keton wie Aceton und Methylethylketon oder ein anderes Lösungsmittel enthalten. Zu diesem Zweck setzt man vorzugsweise Liganden der Formel I ein, die mit polaren Gruppen, beispielsweise ionischen Gruppen wie SO_3Me , CO_2Me mit $Me = Na$, K oder NH_4 oder wie $N(CH_3)_3^+$ modifiziert sind. Die Umsetzungen erfolgen dann im Sinne einer Zweiphasenkatalyse, wobei der Katalysator sich in der wässrigen Phase befindet und Einsatzstoffe und Produkte die organische Phase bilden. Auch die Umsetzung in den "Ionic Liquids" kann als Zweiphasenkatalyse ausgestaltet sein.

[0064] Das Molmengenverhältnis von phosphorhaltigen Liganden zu Metall der VIII. Nebengruppe liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 1 : 1 bis 1000 : 1.

[0065] Als Substrate für das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren kommen prinzipiell alle Verbindungen in Betracht, welche eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten. Dazu zählen z. B. Olefine, wie α -Olefine, interne geradkettige und interne verzweigte Olefine. Geeignete α -Olefine sind z. B. Ethylen, Propen, 1-

Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen etc.

[0066] Geeignete verzweigte, interne Olefine sind vorzugsweise C₄- bis C₂₀-Olefine, wie 2-Methyl-2-Buten, 2-Methyl-2-Penten, 3-Methyl-2-Penten, verzweigte, interne Hepten-Gemische, verzweigte, interne Octen-Gemische, verzweigte, interne Nonen-Gemische, verzweigte, interne Decen-Gemische, verzweigte, interne Undecen-Gemische, verzweigte, interne Dodecen-Gemische etc.

[0067] Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin C₅- bis C₈-Cycloalkene, wie Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten und deren Derivate, wie z. B. deren C₁- bis C₂₀-Alkylderivate mit 1 bis 5 Alkylsubstituenten. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin Vinylaromaten, wie Styrol, α -Methylstyrol, 4-Isobutylstyrol etc. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin α,β -ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren, deren Ester, Halbester und Amide, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, 3-Pentensäuremethylester, 4-Pentensäuremethylester, Ölsäuremethylester, Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, ungesättigte Nitrile, wie 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, Acrylnitril, Vinylether, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylpropylether etc., C₁- bis C₂₀-Alkenole, -Alkendirole und -Alkadienole, wie 2,7-Octadienol-1. Geeignete Substrate sind weiterhin Di- oder Polyene mit isolierten oder konjugierten Doppelbindungen. Dazu zählen z. B. 1,3-Butadien, 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien, 1,7-Octadien, Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien, 1,5,9-Cyclooctatrien sowie Butadien homo- und -copolymere.

[0068] Bevorzugt ist die zur Hydroformylierung eingesetzte ungesättigte Verbindung ausgewählt unter internen linearen Olefinen und Olefingemischen, die wenigstens ein internes lineares Olefin enthalten. Geeignete lineare (geradkettige) interne Olefine sind vorzugsweise C₄- bis C₂₀-Olefine, wie 2-Buten, 2-Penten, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Hepten, 3-Hepten, 2-Octen, 3-Octen, 4-Octen etc. und Mischungen davon.

[0069] Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren ein großtechnisch zugängliches Olefingemisch eingesetzt, das insbesondere wenigstens ein internes lineares Olefin enthält. Dazu zählen z. B. die durch gezielte Ethen-Oligomerisierung in Gegenwart von Alkylaluminiumkatalysatoren erhaltenen Ziegler-Olefine. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um unverzweigte Olefine mit endständiger Doppelbindung und gerader Kohlenstoffatomanzahl. Dazu zählen weiterhin die durch Ethen-Oligomerisierung in Gegenwart verschiedener Katalysatorsysteme erhaltenen Olefine, z. B. die in Gegenwart von Alkylaluminiumchlorid/Titantetrachlorid-Katalysatoren erhaltenen, überwiegend linearen α -Olefine und die in Gegenwart von Nickel-Phosphinkomplex-Katalysatoren nach dem Shell Higher Olefin Process (SHOP) erhaltenen α -Olefine. Geeignete technisch zugängliche Olefingemische werden weiterhin bei der Paraffin-Dehydrierung entsprechender Erdölfraktionen, z. B. der sog. Petroleum- oder Dieselölfraktionen, erhalten. Zur Überführung von Paraffinen, vorwiegend von n-Paraffinen in Olefine, werden im Wesentlichen drei Verfahren eingesetzt:

- thermisches Cracken (Steamcracken),
- katalytisches Dehydrieren und
- chemisches Dehydrieren durch Chlorieren und Dehydrochlorieren.

[0070] Dabei führt das thermische Cracken überwiegend zu α -Olefinen, während die anderen Varianten Olefingemische ergeben, die im Allgemeinen auch größere Anteile an Olefinen mit innenständiger Doppelbindung aufweisen. Geeignete Olefingemische sind weiterhin die bei Metathese- bzw. Telomerisationsreaktionen erhaltenen Olefine. Dazu zählen z. B. die Olefine aus dem Phillips-Trioolefin-Prozess, einem modifizierten SHOP-Prozess aus Ethylen-Oligomerisierung, Doppelbindungs-Isomerisierung und anschließender Metathese (Ethenolyse).

[0071] Geeignete in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren einsetzbare technische Olefingemische sind weiterhin ausgewählt unter Dibutenen, Tributenen, Tetrautenen, Dipropenen, Tripropenen, Tetrapropenen, Mischungen von Butenisomeren, insbesondere Raffinat II, Dihexenen, Dimeren und Oligomeren aus dem Dimersol® Prozess von IFF, Octolprozess® von Hüls, Polygasprozess etc.

[0072] Bevorzugt werden 1-Butenhaltige Kohlenwasserstoffgemische eingesetzt. Dazu zählt insbesondere Raffinat II. Geeignete 1-Butenhaltige Kohlenwasserstoffgemische können einen Anteil an gesättigten Kohlenwasserstoffen aufweisen. Vorteilhaft sind Gemische mit einem geringen Anteil an hochsiedenden Komponenten.

[0073] Die Hydroformylierungsreaktion nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen vor allem bei semikontinuierlicher und insbesondere kontinuierlicher Durchführung des Verfahrens zum Tragen. Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, bei dem man

- (i) die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthaltende(n) Verbindung(en) in einer Reaktionszone in Gegenwart von Kohlenmonoxid, Wasserstoff und des Katalysatorsystems umsetzt,
- (ii) aus der Reaktionszone einen Austrag entnimmt und in eine produktangereicherte Fraktion und eine an Katalysatorsystem angereicherte Fraktion aufteilt,
- (iii) gegebenenfalls die in Schritt (ii) erhaltene an Katalysatorsystem angereicherte Fraktion einer Aufarbeitung unterzieht und
- (iv) die, gegebenenfalls aufgearbeitete, an Katalysatorsystem angereicherte Fraktion zumindest teilweise in die Reaktionszone zurückführt,

wobei wenigstens einer der Schritte (ii) bis (iv) im Wesentlichen in Abwesenheit von Kohlenmonoxid und Wasserstoff und in Gegenwart wenigstens eines einzähnigen Phosphinliganden durchgeführt wird.

[0074] Nach einer ersten bevorzugten Ausführungsform erfolgen die Schritte (i) bis (iv) alle in Gegenwart wenigstens eines einzähnigen Phosphinliganden.

[0075] Nach einer zweiten bevorzugten Ausführungsform erfolgt nur ein Teil der Schritte (i) bis (iv) in Gegenwart eines einzähnigen Phosphinliganden. Erfindungsgemäß ist die Gegenwart von einzähnigen Phosphinliganden bei Reakti-

onsschritten, die in Abwesenheit von Kohlenmonoxid und Wasserstoff durchgeführt werden, zwingend.

Schritt (i)

- 5 [0076] Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben.
- [0077] Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung
- 10 versehen sein kann.
- [0078] Die Zusammensetzung des in Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5 : 95 bis 70 : 30, bevorzugt etwa 40 : 60 bis 60 : 40. Insbesondere bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Bereich von etwa 1 : 1 eingesetzt.
- 15 [0079] Die Temperatur bei der Hydroformylierungsreaktion liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 180°C, bevorzugt etwa 50 bis 150°C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reaktionsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 600 bar, insbesondere 1 bis 300 bar. Der Reaktionsdruck kann in Abhängigkeit von der Aktivität des eingesetzten erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysators variiert werden. Im Allgemeinen erlauben die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren eine Umsetzung in einem Bereich niedriger Drücke, wie etwa im Bereich von
- 20 0,1 bis 100 bar.

Schritt (ii)

- 25 [0080] Die Auftrennung des aus der Reaktionszone entnommenen Austrags in eine Produkt-angereicherte Fraktion und eine an Katalysatorsystem angereicherte Fraktion erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Bevorzugt ist die Destillation unter Einsatz bekannter Trennapparaturen, wie Destillationskolonnen, z. B. Bodenkolonnen, die gewünschtenfalls mit Glocken, Siebplatten, Siebböden, Ventilen etc. ausgerüstet sein können, Verdampfer, wie Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Wischblattverdampfer etc.
- 30 [0081] Nach einer geeigneten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt der Schritt (i) in Abwesenheit und der Schritt (ii) in Gegenwart wenigstens eines einzähnigen Phosphinliganden. Die Zugabe des einzähnigen Phosphinliganden kann z. B. in den Austrag aus der Reaktionszone erfolgen.

Schritt (iii)

- 35 [0082] Die an Katalysatorsystem angereicherte Fraktion kann vor ihrer Rückführung in den Hydroformylierungsprozess einem oder mehreren Aufarbeitungsschritten unterzogen werden. Dazu zählen z. B. Reinigungsschritte zur teilweisen oder vollständigen Entfernung hochsiedender Produkte der Hydroformylierungsreaktion. Geeignete Reinigungsverfahren sind z. B. die Membranfiltration, die Isolierung des Katalysators z. B. durch Ausfällung eines Katalysator/Cokatalysator-Komplexes, die Einspeisung von Wasserdampf zur teilweisen oder vollständigen Entfernung hochsiedender Nebenprodukte etc.
- 40

Schritt (iv)

- 45 [0083] Die an Katalysatorsystem angereicherte Fraktion wird, gegebenenfalls nach einer Aufarbeitung wie zuvor beschrieben, teilweise oder vollständig in die Reaktionszone eingespeist und somit in den Hydroformylierungsprozess zurückgeführt. Wenn die Hydroformylierungsstufe mehr als einen Reaktor umfasst, so kann die an Katalysatorsystem angereicherte Fraktion teilweise oder vollständig in jeden der Reaktoren eingespeist werden. Gewünschtenfalls kann der einzähnige Phosphinligand vor der Rückführung der an Katalysatorsystem angereicherten Fraktion in die Reaktionszone
- 50 nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren abgetrennt werden.
- [0084] Vorteilhafterweise sind die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatorsysteme und die daraus unter den Hydroformylierungsbedingungen entstehenden katalytisch aktiven Spezies auch in Abwesenheit von CO und H₂ (Synthesegas) stabil. Die an Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis zweizähniger Phosphinliganden und speziell solchen mit einem Xanthen-Grundgerüst gemäß dem Stand der Technik beobachteten Nachteile, wie ein irreversibler Zerfall oder eine
- 55 starke Neigung zur Kristallisation in Abwesenheit von CO und H₂, treten in der Regel nicht auf. Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren zeichnen sich somit durch lange Katalysatorstandzeiten aus und eignen sich auch für kontinuierliche Hydroformylierungsverfahren. Diese können vorteilhafterweise einen oder mehrere Verfahrensschritte, wie die Abtrennung von Reaktionsprodukten und die Aufarbeitung katalysatorhaltiger Fraktionen, aufweisen, die in Abwesenheit von CO und H₂ durchgeführt werden.
- 60 [0085] Überraschenderweise weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren im Allgemeinen eine gleich gute oder bessere Selektivität auf als entsprechende Katalysatoren aus dem Stand der Technik, die keine einzähnigen Phosphinliganden aufweisen. So zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatorsysteme vorteilhafterweise bei der Hydroformylierung von α -Olefinen eine hohe Selektivität zugunsten der α -Aldehyde bzw. -Alkohole. Zudem werden im Allgemeinen gute Ausbeuten auch an n-Aldehyden bzw. -Alkoholen erhalten. Überraschenderweise können zudem
- 65 durch Einsatz eines einzähnigen Phosphinliganden in den Katalysatorsystemen im Allgemeinen höhere Rhodiumkonzentrationen stabilisiert werden als in Katalysatoren aus dem Stand der Technik.
- [0086] Die zuvor beschriebenen Katalysatoren, die chirale Verbindungen der allgemeinen Formel I umfassen, eignen sich zur enantioselektiven Hydroformylierung.

[0087] Die zuvor beschriebenen Katalysatoren können auch in geeigneter Weise, z. B. durch Anbindung über als Ankergruppen geeignete funktionelle Gruppen, Adsorption, Pfpfung, etc. an einen geeigneten Träger, z. B. aus Glas, Kieselgel, Kunstharzen etc., immobilisiert werden. Sie eignen sich dann auch für einen Einsatz als Festphasenkatalysatoren.
[0088] Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Allgemeine Versuchsbeschreibung zur Durchführung der Hydroformylierungsversuche

[0089] Rhodiumprecursor, zweizähniger Phosphinligand, einzähniger Phosphinligand (erfindungsgemäße Beispiele) und Lösungsmittel wurden unter Stickstoffatmosphäre in einem Schienkrohr gemischt. Die so erhaltene Lösung wurde in einen mit CO/H₂ (1 : 1) gespülten 100 ml Autoklaven überführt. Bei Raumtemperatur wurden 5 bar CO/H₂ (1 : 1) aufgedrückt. Unter kräftigem Rühren mit einem Begasungsrührer wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von 30 min auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Über eine Schleuse wurde dann das zu hydroformylierende Olefin mit CO/H₂-Überdruck in den Autoklaven gepresst. Danach wurde sofort mittels CO/H₂ der gewünschte Reaktionsdruck eingestellt. Dieser wurde während der Reaktion durch Nachpressen von Synthesegas über einen Druckregler konstant gehalten. Nach Ablauf der gewünschten Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und entleert. Die Analyse der Reaktionsgemische erfolgte mittels Gaschromatographie (GC) unter Verwendung von Korrekturfaktoren.

Vergleichsbeispiel 1a

Niederdruck-Hydroformylierung von 1-Octen

[0090] Ausgehend von 3,4 mg (0,013 mmol) Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, 38 mg (0,066 mmol) 9,9-Dimethyl-4,6-bis(diphenylphosphino)xanthen, 11,8 g (105 mmol) 1-Octen (Reinheit: 95%, Restmenge: n-Octene mit interner Doppelbindung) und 10,8 g Palatinol AH® (Phthalsäureester von 2-Ethylhexanol der BASF AG) erhielt man nach der allgemeinen Versuchsbeschreibung bei einer Temperatur von 90°C, einem Synthesegaseindruck von 10 bar und einer Reaktionszeit von 4 h einen 1-Octen-Umsatz von 58%. Die Ausbeute an Nonanalen betrug 52%, die Selektivität bezüglich n-Nonanal (n-Anteil) betrug 98% und die Selektivität bezüglich n-Nonanal und 2-Methyloctanal (α-Anteil) betrug 100%.

Vergleichsbeispiel 1b

Niederdruck-Hydroformylierung mit rückgeführtem Katalysator aus Vergleichsbeispiel 1a

[0091] Aus dem Reaktionsaustrag von Vergleichsbeispiel 1a wurden die Produktaldehyde durch Destillation bei etwa 100°C unter Vakuum abdestilliert. Zurück blieb eine homogene, hellgelbe Lösung, umfassend das Katalysatorsystem, Palatinol AH® und bei der Hydroformylierung als Nebenreaktion gebildete Hochsieder. Zur Simulierung einer Dauerbelastung des Katalysatorsystems, wie sie bei kontinuierlicher Reaktionsführung über einen längeren Zeitraum auftritt, wurde diese Lösung unter Stickstoffatmosphäre 24 h bei 110°C gerührt. Dabei änderte sich die Farbe der Lösung langsam von hellgelb zu hellbraun. Des Weiteren kam es zur Ausfällung eines dunkelbraunen Feststoffes. Diese Lösung wurde für eine erneute Hydroformylierung unter den Bedingungen der allgemeinen Versuchsbeschreibung eingesetzt. Ausgehend von 11,8 g (105 mmol) 1-Octen erhielt man bei einer Temperatur von 90°C, einem Synthesegaseindruck von 10 bar und einer Reaktionsdauer von 4 h einen Umsatz von 1-Octen von 56%. Die Ausbeute an Nonanalen betrug 12%, die Selektivität zu n-Nonanal (n-Anteil) betrug 95% und die Selektivität bezüglich n-Nonanal und 2-Methyloctanal (α-Anteil) betrug 100%.

Beispiel 1a (erfindungsgemäß)

Niederdruck-Hydroformylierung von 1-Octen

[0092] Ausgehend von 3,6 mg (0,014 mmol) Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, 37 mg (0,065 mmol) 9,9-Dimethyl-4,6-bis(diphenylphosphino)xanthen, 75 mg (0,286 mmol) Triphenylphosphin, 11,3 g (101 mmol) 1-Octen (Reinheit: 95%, Restmenge: n-Octene mit interner Doppelbindung) und 11,3 g Palatinol AH® erhielt man bei einer Temperatur von 90°C, einem Synthesegaseindruck von 10 bar und einer Reaktionsdauer von 4 h gemäß der allgemeinen Versuchsbeschreibung einen Umsatz von 1-Octen von 67%. Die Ausbeute an Nonanalen betrug 61%, die Selektivität bezüglich n-Nonanal (n-Anteil) betrug 98% und die Selektivität bezüglich n-Nonanal und 2-Methyloctanal (α-Anteil) betrug 100%.

Beispiel 1b (erfindungsgemäß)

Niederdruck-Hydroformylierung unter Rückführung des Katalysatorsystems aus Beispiel 1a

[0093] Aus dem Reaktionsaustrag aus Beispiel 1a wurden die Produktaldehyde durch Destillation bei 100°C unter Vakuum abgetrennt. Zurück blieb eine homogene, hellgelbe Lösung, umfassend das Katalysatorsystem, Palatinol AH® und bei der Hydroformylierungsreaktion gebildete Hochsieder. Zur Simulierung einer Dauerbelastung wurde diese Lösung unter Stickstoffatmosphäre 24 h bei 110°C gerührt, wobei die Farbe der Lösung unverändert blieb. Anschließend wurde die Lösung erneut zur Hydroformylierung gemäß der allgemeinen Versuchsbeschreibung eingesetzt. Ausgehend von 11,6 g (103 mmol) 1-Octen erhielt man bei einer Reaktionstemperatur von 90°C, einem Synthesegaseindruck von 10 bar und einer Reaktionsdauer von 4 h einen Umsatz von 1-Octen von 64%. Die Ausbeute an Nonanalen betrug 58%, die Se-

lektivität bezüglich n-Nonanal (n-Anteil) betrug 98% und die Selektivität bezüglich n-Nonanal und 2-Methyloctanal (α -Anteil) betrug 100%.

Beispiel 2a (erfindungsgemäß)

Niederdruck-Hydroformylierung von 1-Octen

[0094] Ausgehend von 24 mg (0,093 mmol) Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, 257 mg (0,444 mmol) 9,9-Dimethyl-4,6-bis(diphenylphosphino)xanthen, 469 mg (1,79 mmol) Triphenylphosphin, 16,0 g (143 mmol) 1-Octen (Reinheit: 95%, Restmenge: n-Octene mit interner Doppelbindung) und 17,5 g Palatinol AH[®] erhielt man bei einer Reaktionstemperatur von 90°C, einem Synthesegasdruck von 10 bar und einer Reaktionsdauer von 4 h gemäß der allgemeinen Versuchsbeschreibung einen Umsatz von 1-Octen von 93%. Die Ausbeute an Nonanalen betrug 86%, die Selektivität bezüglich n-Nonanal (n-Anteil) betrug 98% und die Selektivität bezüglich n-Nonanal und 2-Methyloctanal (α -Anteil) betrug 100%.

Beispiel 2b (erfindungsgemäß)

Niederdruck-Hydroformylierung unter Rückführung des Katalysatorsystems aus Beispiel 2a

[0095] Aus dem Reaktionsaustag aus Beispiel 2a wurden die Produktaldehyde durch Destillation bei 100°C unter Vakuum abgetrennt. Zurück blieb eine homogene, hellgelbe Lösung, umfassend das Katalysatorsystem, Palatinol AH[®] und bei der Hydroformylierungsreaktion gebildete Hochsieder. Die erhaltene Lösung wurde unter Stickstoffatmosphäre 72 h bei 110°C gerührt, wobei die Farbe der Lösung unverändert blieb. Anschließend wurde die Lösung zu einer erneuten Hydroformylierung unter den Bedingungen der allgemeinen Versuchsbeschreibung eingesetzt. Ausgehend von 16,7 g (149 mmol) 1-Octen erhielt man bei einer Reaktionstemperatur von 90°C, einem Synthesegasdruck von 10 bar und einer Reaktionsdauer von 4 h einen Umsatz von 1-Octen von 96%. Die Ausbeute an Nonanalen betrug 88%, die Selektivität bezüglich n-Nonanal (n-Anteil) betrug 97% und die Selektivität bezüglich n-Nonanal und 2-Methyloctanal (α -Anteil) betrug 100%.

Beispiel 3

Niederdruck-Hydroformylierung von 1-Octen

[0096] Ausgehend von 3,8 mg (0,015 mmol) Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, 44 mg (0,076 mmol) 9,9-Dimethyl-4,6-bis(diphenylphosphino)xanthen, 21 mg (0,105 mmol) Tributylphosphin, 15,0 g (134 mmol) 1-Octen und 15,0 g Palatinol AH[®] erhielt man bei einer Reaktionstemperatur von 90°C, einem Synthesegasdruck von 10 bar und einer Reaktionsdauer von 4 h gemäß der allgemeinen Versuchsbeschreibung einen Umsatz von 1-Octen von 56%. Die Ausbeute an Nonanalen betrug 52%, die Selektivität bezüglich n-Nonanal (n-Anteil) betrug 92% und die Selektivität bezüglich n-Nonanal und 2-Methyloctanal (α -Anteil) betrug 100%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysatorsystems, umfassend wenigstens ein Metall der VIII. Nebengruppe und wenigstens einen zweizähligen Phosphinliganden, wobei man

(i) die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthaltende(n) Verbindung(en) in einer Reaktionszone in Gegenwart von Kohlenmonoxid, Wasserstoff und des Katalysatorsystems umsetzt,

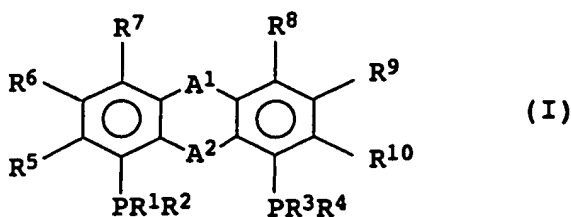
(ii) aus der Reaktionszone einen Austrag entnimmt und in eine produktangereicherte Fraktion und eine an Katalysatorsystem angereicherte Fraktion auftrennt,

(iii) gegebenenfalls die in Schritt (ii) erhaltene an Katalysatorsystem angereicherte Fraktion einer Aufarbeitung unterzieht und

(iv) die, gegebenenfalls aufgearbeitete, an Katalysatorsystem angereicherte Fraktion zumindest teilweise in die Reaktionszone zurückführt,

wobei wenigstens einer der Schritte (ii) bis (iv) im Wesentlichen in Abwesenheit von Kohlenmonoxid und Wasserstoff und in Gegenwart wenigstens eines einzähligen Phosphinliganden durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der zweizählige Phosphinligand ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin

A^1 und A^2 unabhängig voneinander für eine Einfachbindung, O, S, SiR^aR^b , NR^c oder $CR^{11}R^{12}$ stehen, wobei R^a , R^b , R^c , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, welche gegebenenfalls einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^d$, COO^-M^+ , SO_3R^d , $SO_3^-M^+$, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , $NE^1E^2E^{3+}X^-$, Alkyl- $NE^1E^2E^{3+}X^-$, OR^d , SR^d , $(CHR^eCH_2O)_yR^d$, $(CH_2N(E^1))_yR^d$, $(CH_2CH_2N(E^1))_yR^d$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano

stehen, worin

R^d , E^1 , E^2 und E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^e für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kation steht,

X^- für ein Anion steht, und

y für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, oder

R^1 und R^2 und/oder R^3 und R^4 zusammen mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden sind, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierte Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^d$, COO^-M^+ , SO_3R^d , $SO_3^-M^+$, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , $NE^1E^2E^{3+}X^-$, Alkyl- $NE^1E^2E^{3+}X^-$, OR^d , SR^d , $(CHR^eCH_2O)_yR^d$, $(CH_2N(E^1))_yR^d$, $(CH_2CH_2N(E^1))_yR^d$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano, wobei R^d , R^e , E^1 , E^2 , E^3 , M^+ , X^- und y die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen,

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^f$, COO^-M^+ , SO_3R^f , $SO_3^-M^+$, NE^4E^5 , $NE^4E^5E^{6+}X^-$, Alkyl- $NE^4E^5E^{6+}X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^eCH_2O)_xR^f$, $(CH_2N(E^4))_xR^f$, $(CH_2CH_2N(E^4))_xR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano

stehen, worin

R^f , E^4 , E^5 und E^6 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^8 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kation steht,

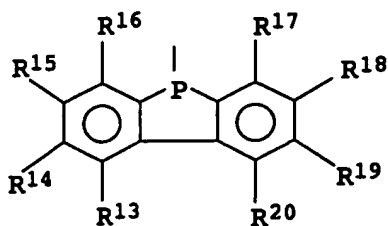
X^- für ein Anion steht, und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, oder

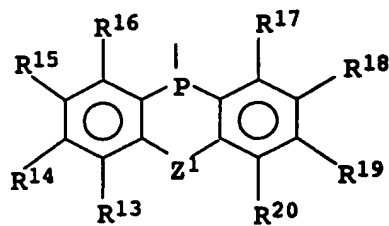
jeweils zwei an benachbarte Kohlenstoffatome der Benzolkerne gebundene Reste R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} zusammen mit den zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an den sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem, mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Phenylreste stehen, die 1, 2 oder 3 Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Alkoxycarbonyl oder Carboxyl, tragen können.

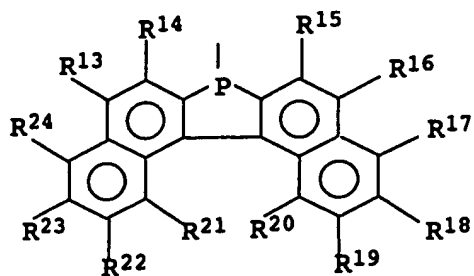
4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Reste R^1 und R^2 und/oder R^3 und R^4 zusammen mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden sind, für einen Rest stehen, der ausgewählt ist unter Resten der Formeln II.1 bis II.4.



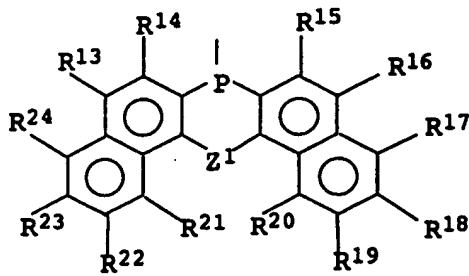
(II.1)



(II.2)



(II.3)



(II.4)

worin

Z^1 für O, S, NR^i oder SiR^iR^i steht, wobei R^i für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, oder

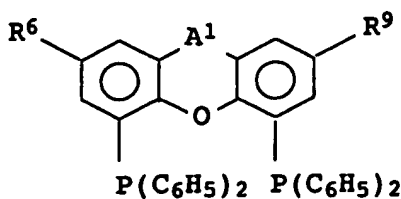
Z^1 für eine C_1 - bis C_3 -Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aryl-

substituenten aufweisen kann, wobei der Arylsubstituent einen, zwei oder drei der für Aryl genannten Substituenten tragen kann, oder

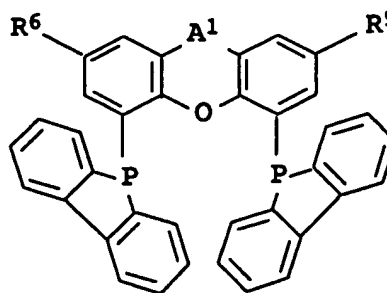
Z^1 für eine C_2 - bis C_3 -Alkylenbrücke steht, die durch O, S, NR^i oder SiR^iR^i unterbrochen ist,

$R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}$ und R^{24} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^7E^8 , Alkylen- NE^7E^8 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, wobei E^7 und E^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

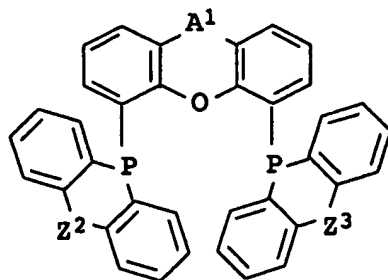
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei die Verbindung der Formel I ausgewählt ist unter Verbindungen der Formeln I.1 bis I.3



(I.1)



(I.2)



(I.3)

worin

A^1 für eine Einfachbindung, O, S, SiR^aR^b , NR^c oder $CR^{11}R^{12}$ steht, wobei

R^a, R^b, R^c, R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl stehen,

Z^2 und Z^3 unabhängig voneinander für O, S, NR^i , SiR^iR^i oder CR^iR^i stehen, wobei R^i für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, und

R^6 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 -bis C_4 -Alkyl stehen.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der einzählige Phosphinligand ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel $PR^{21}R^{22}R^{23}$, worin R^{21}, R^{22} und R^{23} unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei die Alkylreste 1, 2, 3 oder 4 Substituenten, ausgewählt unter Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Heterocycloalkoxy, Aryloxy, Alkoxycarbonyl, Carboxyl, Sulfonyl, NE^9E^{10} , Alkylen- NE^9E^{10} , $NE^9E^{10}E^{11}X^-$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano aufweisen können und wobei die Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- und Hetarylreste 1, 2, 3 oder 4 Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl und den zuvor für die Alkylreste R^{21}, R^{22} und/oder R^{23} genannten Substituenten, aufweisen können.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Schritte (i) bis (iv) in Gegenwart wenigstens eines einzähligen Phosphinliganden durchgeführt werden.

8. Verwendung einzähliger Phosphinliganden zur Stabilisierung eines Katalysatorsystems, umfassend wenigstens ein Metall der VIII. Nebengruppe und wenigstens einen zweizähligen Phosphinliganden, in Abwesenheit von Kohlenmonoxid und Wasserstoff.